



Deutsche Kl.:

12 o, 21

12 o, 19/03

39 b4, 13/00

52

10

11

21

22

33

## Offenlegungsschrift 2 061 804

Aktenzeichen: P 20 61 804.6

Anmeldetag: 16. Dezember 1970

Offenlegungstag: 29. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Vinylthioäthern und  
Vinylsulfoxidverbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

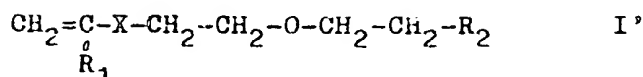
Als Erfinder benannt:

Willersinn, Herbert, Dr.; Naarmann, Herbert, Dr.;  
6700 Ludwigshafen

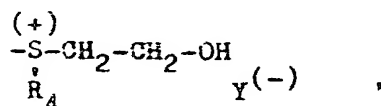
DT 2061804

Patentanspruch

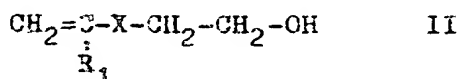
Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der für X -S- oder -S- steht und R<sub>1</sub> Wasserstoff, den Methyl oder Vinylrest  $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$  und R<sub>2</sub> Nitril oder eine am Stickstoff unsubstituierte oder durch einen gesättigten, geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen disubstituierte Carbonamidgruppe oder einen Carboäthoxyrest der Formel  $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}_3$ , in der für R<sub>3</sub> ein gesättigter, geradkettiger  $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$  oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein durch Hydroxyl in Endstellung substituierten gesättigten, geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder ein Arylrest steht, oder R<sub>2</sub> einen Acylrest einer gesättigten, aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure oder R<sub>2</sub> einen β-Hydroxyäthylsulfoxid- oder einen β-Hydroxyäthylsulfonrest oder R<sub>2</sub> einen Sulfonsäurerest der Formel  $-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$ , wobei für n die Zahlen 0 bis 3 stehen und der Wasserstoff durch ein Kation ersetzt ist, oder R<sub>2</sub> den 4,4'-Dimethyltetrahydro-1,3-oxazin-2-rest oder R<sub>2</sub> einen Hydroxyäthylsulfoniumrest der Formel



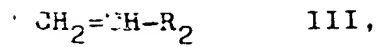
in der für R<sub>4</sub> ein gesättigter, geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, der durch Hydroxyl substituiert sein kann, ein gesättigter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 C-Atomen oder ein Alkarylrest oder ein Arylrest steht und für Y<sup>(-)</sup> das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



mit Verbindungen der allgemeinen Formel III

12

3



in der X, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die angegebene Bedeutung haben, miteinander etwa im Molverhältnis 1 : 1 bei Temperaturen von 0 bis 200 °C in Gegenwart basischer Katalysatoren umgesetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

3

Unsere Zeichen: O.Z. 27 237 D/Fe

6700 Ludwigshafen, den 15.12.1970

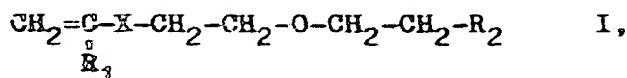
Verfahren zur Herstellung von Vinylthioäthern und Vinylsulfoxidverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylthioäthern und Vinylsulfoxidverbindungen.

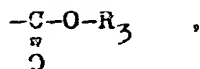
Die Herstellung von 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern durch Vinylierungsverfahren ist allgemein bekannt. Beispielsweise läßt sich 2-Hydroxyäthylvinylthioäther aus 2-Mercaptoethanol durch Vinylierung mit Acetylen herstellen. Weiterhin gelingt es beispielsweise aus den 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern die entsprechenden Sulfoxide nach bekannten Verfahren zu erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von Vinylthioäthern und Vinylsulfoxidverbindungen aus ihnen zugrundeliegenden 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern bzw. 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxiden.

Es wurde nun gefunden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der X für -S- oder -S- steht und R<sub>1</sub> Wasserstoff, den Methyl- oder Vinylrest  $\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$  und R<sub>2</sub> Nitril oder eine am Stickstoff unsubstituierte oder durch einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen disubstituierte Carbonsäuregruppe oder einen Carbäthoxyrest der Formel



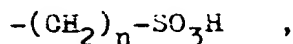
in der für R<sub>3</sub> ein gesättigter geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein durch Hydroxyl in Endstellung substituierter gesättigter, geradkettiger Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder ein Arylrest steht, oder R<sub>2</sub>

740/69

209827/1110

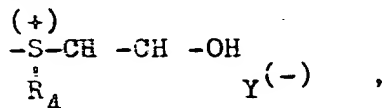
-2-

einen Acylrest einer gesättigten, aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure oder  $R_2$  einen  $\beta$ -Hydroxyäthylsulfoxid- oder  $\beta$ -Hydroxyäthylsulfonrest oder  $R_2$  einen Sulfonsäurerest der Formel

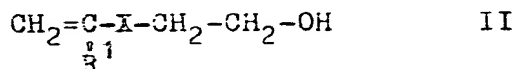


wobei für n die Zahlen 0 bis 3 stehen und der Wasserstoff durch ein Kation ersetzt ist,

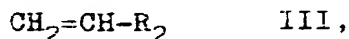
oder  $R_2$  den 4,4°-Dimethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazin-2-rest oder  $R_2$  einen Hydroxyäthylsulfoniumrest der Formel



in der für  $R_4$  ein gesättigter, geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, der durch Hydroxyl substituiert sein kann, ein gesättigter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 C-Atomen oder ein Alkanyl- oder ein Arylrest steht und für  $Y^{(-)}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, bedeuten, erhält, wenn man Verbindungen der allgemeinen Formel II



mit Verbindungen der allgemeinen Formel III



in der X,  $R_1$  und  $R_2$  die angegebene Bedeutung haben, mit einander etwa im Molverhältnis 1 : 1 bei Temperaturen von 0 bis 200 °C in Gegenwart basischer Katalysatoren umgesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Verätherung von 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern und 2-Hydroxyäthylvinylsulf-oxiden in ausgezeichneten Ausbeuten. Ausbeuten von teilweise über 90 und bis zu 98 % d. Th. werden erreicht, obwohl von den Ausgangsverbindungen bekannt ist, daß sie zu Polymerisationen neigen und auch von den Endprodukten Polymerisationsreaktionen zu erwarten wären.

Als Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel II werden vor allem 2-Hydroxyäthylvinylthioäther, 2-Hydroxyäthylpropenyl-(2)-thioäther oder 2-Hydroxyäthylbutadienyl-(2)-thioäther sowie die Sulfoxide der genannten Thioäther eingesetzt.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel III werden vor allem Vinylverbindungen eingesetzt, deren Doppelbindung durch den Substituenten  $R_2$  genügend aktiviert ist. Gegebenenfalls kann die Verbindung der Formel III am nicht endständigen doppelgebundenen Kohlenstoffatom substituiert sein, beispielsweise durch den Methylrest. Aber bei den bevorzugten Ausgangsverbindungen ist dieses Wasserstoffatom nicht substituiert.

Zweckmäßigerweise handelt es sich bei den Verbindungen der Formel III um Acrylverbindungen, wie Acrylnitril, Acrylamide oder Acrylsäureester.

Neben Acrylamid können auch am Stickstoff disubstituierte Acrylamide, wie Acrylsäure-N,N-dimethylamid, oder Acrylsäure-N,N-di-n-butylamid eingesetzt werden.

Vorteilhaft lassen sich als Acrylverbindungen Acrylsäureester von geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureäthylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-n-hexylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäurelaurylester oder die Monoacrylester von Glykolen mit 2 bis 4 C-Atomen, wie Monoacrylsäureglykolester, Monoacrylsäurebutandiol-1,4-ester oder Acrylsäureester von aromatischen kernständigen Hydroxylverbindungen, wie Acrylsäurephenylester, verwenden.

Weiterhin können Verbindungen aus der Gruppe der Vinylketone mit Vorteil verwendet werden. Dabei handelt es sich bei dem einen Ketonrest um einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl oder um einen Aryl-, insbesondere einen Phenylrest.

Mit Vorteil kann die Doppelbindung der Verbindung III auch

durch eine im Substituenten  $R_2$  enthaltene schwefelhaltige Gruppe aktiviert sein. Dementsprechend können als Verbindung III Vinylsulfoxid-, Vinylsulfon-, Vinylsulfonsäure- oder Vinylsulfoniumverbindungen verwendet werden.

Als Vinylsulfoxid- und Vinylsulfonverbindungen sind besonders im gesättigten, geradkettigen Alkylrest endständig hydroxylierte Sulfoxide und Sulfone zweckmäßig, wie 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxid und 2-Hydroxyäthylvinylsulfon.

Als Vinylverbindungen, deren Doppelbindung durch den Sulfonsäurerest aktiviert ist, werden Vinylsulfonsäure selbst sowie Vinylsulfonsäuren, bei denen zwischen der Doppelbindung und der Sulfonsäuregruppierung eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen sich befinden, wie Allylsulfonsäure, Buten-(1)-sulfonsäure, Penten-(1)-sulfonsäure, verwendet. Wenn solche ungesättigten Sulfonsäuren als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, so ist es zweckmäßig, sie in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Alkali oder Erdalkalisalze, wie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, oder auch ihrer Aluminiumsalze, einzusetzen. Gegebenenfalls kann auch ein Überschub des als Katalysator verwendeten Amins angewendet werden.

Als Vinylverbindungen, deren Doppelbindung durch eine Sulfoniumgruppierung aktiviert ist, haben sich 2-Hydroxyäthylvinylsulfoniumverbindungen bewährt, deren weiterer Substituent am Schwefelatom sehr variiert werden kann und beispielsweise Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, Benzyl, Phenyl sein kann. Das zur Sulfoniumgruppierung zugehörige Anion  $Y^{(-)}$  kann ein Säureanion einer üblichen und gebräuchlichen anorganischen oder organischen Säure darstellen, wie Chlorid, Bromid, Jodid, Hydrogensulfat, Sulfat, Phosphat, Nitrat, Acetat usw.

Die genannten Ausgangsverbindungen der Formel II und III werden zweckmäßigerweise in einem Molverhältnis von etwa 1 : 1 umgesetzt. Das Arbeiten in dem verhältnismäßig engen Molbereich ist eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Ausbeute.

Dabei sind Temperaturen zwischen 0 und 200 °C zweckmäßig, vorzugsweise Temperaturen von 20 bis 150 °C.

Die Reaktion wird in Gegenwart basischer Verbindungen als Katalysatoren durchgeführt. Als basische Katalysatoren haben sich organische sekundäre oder tertiäre Amine, quartäre Ammoniumbasen oder Metallalkoholate bewährt. Als bevorzugte basische Katalysatoren seien Piperidin, Triäthylamin, Trimethylbenzylammoniumhydroxid (Triton B) oder Natriummethylat oder Kaliumtertiärbutylat genannt.

Zweckmäßigerweise wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des zu verwendenden Alkohols, zugesetzt.

Die Verätherungsreaktion läuft im allgemeinen in einem Zeitraum zwischen 1 und 20 Stunden ab. Dabei lassen sich die angegebenen vorzüglichen Ausbeuten meistens schon innerhalb von 2 bis 3 Stunden erreichen.

Eine beispielhafte Durchführung der Reaktion wird im allgemeinen so vorgenommen, daß man die zu veräthernde  $\beta$ -Hydroxyäthylverbindung mit dem basischen Katalysator, der vorzugsweise in Mengen von 0,3 bis 0,5%, bezogen auf das Gewicht des zu veräthernden Alkohols, versetzt und die zu addierende Vinylverbindung in äquimolekularer Menge unter Rühren im besonders bevorzugten Temperaturbereich bei 3 bis 80 °C zutropfen lässt. Man hält weiterhin 0,5 bis 3 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion unter Rühren bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird durch Zugabe von Säure neutralisiert. Dabei ist im allgemeinen ein Lösungsmittel nicht erforderlich.

Als Säuren werden mit Vorteil Ameisensäure, Acrylsäure, Phosphorsäure und insbesondere Essigsäure verwendet.

Durch Zugabe von Wasser wird gewaschen und die wässrige Phase vom Reaktionsprodukt in einem Scheidetrichter abgetrennt. Anschließend wird beispielsweise durch Destillation aufgearbeitet.



9

Insbesondere bevorzugt lassen sich nach dem erfindungsge-  
mäßigen Verfahren 2-Hydroxyäthylvinylthioäther, 2-Hydroxy-  
propenyl-(2)-thioäther und 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxid ver-  
äthern.

Aus der Gruppe der genannten Acrylverbindungen lassen sich  
mit besonderem Vorteil Acrylnitril, Acrylamid, sowie der  
Methylester, Äthylester, Isopropylester, n-Butylester und  
Phenylester der Acrylsäure verwenden.

Als besonders bevorzugte Vinylketone seien Vinylmethylketon  
und Vinylphenylketon genannt.

Als besonders bevorzugte Vinylsulfonsäuren seien vinylsul-  
fonsaures Natrium und allylsulfonsaures Natrium genannt.

Als besonders bevorzugte 2-Hydroxyäthylvinylsulfoniumver-  
bindung seien Methyl-2-hydroxyäthylvinylsulfoniumbromid und  
Di(2-hydroxyäthyl)-vinylsulfoniumacetat genannt.

Gegebenenfalls kann die Reaktion in Lösungsmitteln durchge-  
führt werden. Vorteilhaft können als Lösungsmittel verwen-  
det werden gesättigte, geradkettige aliphatische Kohlenwas-  
serstoffe, wie Pentan, n-Hexan oder n-Octan, cycloaliphati-  
sche Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, aromatische Kohlen-  
wasserstoffe, wie Benzol oder Toluol, cyclische aliphatische  
Äther, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder N-substituierte  
geradkettige oder cyclische aliphatische Carbonsäureamide,  
wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, aliphatische  
Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, oder aliphatische Fettsäure-  
nitrile, wie Acetonitril. Voraussetzung für die Anwendung  
von Lösungsmittel ist eine genügende Löslichkeit für Verbin-  
dungen der Formel III, vor allem, wenn es sich beispielsweise  
um die Salze von Sulfonsäuren oder um Sulfoniumverbindungen  
handelt, sowie genügender Löslichkeit des basischen Kataly-  
sators.

Im allgemeinen ist Wasser bei der Reaktion nicht zugegen.  
Es ist aber auch möglich, den Katalysator oder eine der Aus-  
gangsverbindungen, beispielsweise vinylsulfonsaures Natrium,

-7-

209827/1110

in Form wässriger Lösungen zuzusetzen und dann während der Reaktion das Wasser azeotrop mit einem Lösungsmittel, z. B. Toluol, abzuschcheiden. Anschließend wird dann das entstandene Salz abfiltriert, beispielsweise mit Toluol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte, insbesondere für die Herstellung von Polymeren.

Bei den in den Beispielen genannten Teilen handelt es sich um Gewichtsteile. Bei den Elementaranalysen sind in Klammern jeweils die theoretischen Werte angegeben.

#### Beispiel 1

104 Teile 2-Hydroxyäthylvinylthioäther werden bei Raumtemperatur mit 1 Teil Triton B versetzt und unter Rühren läßt man langsam 53 Teile Acrylnitril bei 40 °C zutropfen. Anschließend läßt man 3 Stunden bei 40 °C rühren. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Neutralisation des Katalysators mit 5 Teilen 10 %iger wässriger Essigsäure versetzt und das Gemisch mit 100 Teilen Wasser ausgewaschen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase im Scheidetrichter wird das Rohprodukt destilliert. Es werden 152 Teile der Verbindung  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ , entsprechend 97 % Ausbeute, erhalten. Die Elementaranalyse ergibt folgende Daten:

C 53,6 (53,8) %, H 6,7 (7,0) %, S 19,9 (20,2) %, N 8,5 (8,9) %.

#### Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 122 Teile 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxid mit 53 Teilen Acrylnitril umgesetzt. Es werden 166 Teile der Verbindung  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$  erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 96 % der Theorie. Die Elementaranalyse ergibt folgende Daten:

C 48,2 (48,5) %, H 6,2 (6,35) %, S 18,3 (18,5) %, N 7,9 (8,14) %.

Beispiel 3 bis 17

Die in der Tabelle angeführten Verbindung n werd n jeweils unter den Bedingungen des Bei piels 1 rhalten.

Bei den Versuchen 13 und 14 wird das vinylsulfonsaure Natrium in 25 %iger wässriger Lösung zugesetzt und das Wasser azeotrop mit Hilfe von 250 Teilen Toluol abgezogen. Anschließend wird das Salz abfiltriert, mit Toluol gewaschen und als Wasser umkristallisiert.

Bei den Versuchen 10, 11 und 12 werden als Katalysator jeweils 2 Teile Triäthylamin verwendet.

Nr.	Abgeordnete der Formel I Art und Hänge	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_2$	Reaktionsprodukt Formel	Ausbeute in %	Elementaranalyse C H S	$\Sigma$	H	(theoret. Werte in Klammern)
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 106	$-\text{CO}-\text{H}_2$ 11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	92	47,8 7,1 18,0 (48,0) (7,6) (18,3)		7,5 (8,0)	
4	wie 1	$-\text{COCH}_3$ 86	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	93	50,1 7,2 16,3 (50,5) (7,4) (16,8)		-	
5	wie 1	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 100	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	90	52,5 7,4 15,0 (52,9) (7,9) (15,2)		-	
6	wie 1	$-\text{COOisoC}_3\text{H}_7$ 114	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_3\text{H}_7$	94	54,8 8,0 14,4 (55,0) (8,3) (14,7)		-	
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 118	$-\text{COO} \text{ n } \text{C}_4\text{H}_9$ 128	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_4\text{H}_9$	86	56,5 8,3 13,2 (57,05) (8,6) (13,8)		-	
8	wie 1	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 147	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	92	61,6 6,0 12,4 (62,0) (6,3) (12,7)		-	
9	wie 1	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 146	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	63	33,6 5,0 25,3 (33,9) (5,2) (25,8)		Na 9,0 - (9,3)	
10	wie 1	$-\text{CO}-\text{CH}_3$ 70	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	96	54,7 7,0 18,1 (55,1) (7,1) (18,4)		-	
11	wie 2	$-\text{CO}-\text{CH}_3$ 70	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	97	50,1 7,2 16,3 (50,5) (7,4) (16,8)		-	
12	wie 1	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ 132	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	89	65,7 6,5 13,2 (66,1) (6,7) (13,6)		-	

Tabelle (Fortsetzung)

Nr.	Komponente der Formel I	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_2$	Reaktionsprodukt Formel	Ausbeute in %	Elementaranalyse % C H S	N	(theoret. Werte in Klammern)
13	wie 1	$-\text{SO}_2\text{Na}$ 130	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Na}$	99	30,3 4,3 27,0 (30,19)(4,17) (27,35)	Na 9,3 - (9,82)	
14	wie 2	$-\text{SO}_2\text{Na}$ 130	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{Na}$	98	28,2 4,1 25,1 (28,8) (4,4) (25,6)	Na 8,5 - (9,2)	
15	wie 1	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_3$ 199	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_3$ 81	90	35,5 6,1 19,5 (35,7) (6,3) (21,1)	26,0 -8r (26,4)	
16	wie 1	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 208	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 208	95	46,1 7,2 20,0 (46,2) (7,7) (20,5)	-	
17	wie 1	vie 16	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 208	95	51,2 5,0 8,2 (51,6)(5,26) (8,9)	-	
18	wie 3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 112	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 208	96	59,0 8,5 12,9 (59,2) (8,65) (13,2)	5,4 (5,75)	

209827/1110

2393

- 90 -

2061804

O.Z. 27 237